

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB
(03) 205-8000
0649-0945P
1/29/04
MINEMURA et al
new

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月30日

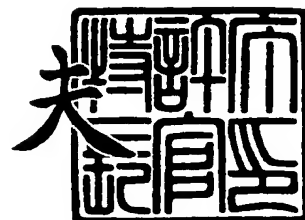
出願番号
Application Number: 特願2003-021417
[ST. 10/C]: [JP 2003-021417]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3068989



【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-0045

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/12

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 峯村 正彦

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 亀井 正直

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

 【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003528

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ダイラタンシー性流体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 一次粒径が $2 \text{ nm} \sim 30 \mu\text{m}$ の無機微粒子 100 重量部
 (B) 粒子分散剤 0.5 ～ 100 重量部
 (C) シリコーン媒体 5 ～ 1000 重量部

とからなるダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の無機微粒子の一次粒径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ の無機粒子である請求項 1 記載のダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 3】 (A) 成分の無機微粒子がシリカである請求項 1 または 2 記載のダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の粒子分散剤がシロキサン結合を有する分散剤である請求項 1 記載のダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 5】 (B) 成分の粒子分散剤が下記一般式 (1) で表されるシロキサンである請求項 1 記載のダイラタンシー性流体組成物。

$$\text{R}^1_a \text{R}^2_b \text{SiO} (4-a-b) / 2 \quad (1)$$

(但し、式中の R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である炭素原子数 $1 \sim 30$ の一価炭化水素基から選択される同種あるいは異種の有機基、 R^2 はアルキレンオキシド基およびヒドロキシル基を有する置換基である。 a 、 b はそれぞれ $0.01 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 2.5$ であると共に、 $0.05 < a + b \leq 3.0$ であり、 c 、 d はそれぞれ $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 100$ の整数である。

【請求項 6】 (B) 成分の粒子分散剤がポリシロキサンジオールである請求項 1 記載のダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 7】 (B) 成分の粒子分散剤が (メタ) アクリルモノマーと片末端 (メタ) アクリル基含有シロキサンとの共重合体である請求項 1 記載のダイラタンシー性流体組成物。

【請求項 8】 (C) 成分が環状または直鎖のジメチルシリコーンオイルま

たはメチルフェニルシリコンオイルである請求項1記載のダイラタンシー性流体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高せん断力下で高粘性となり、低せん断力下で低粘性となるダイラタンシー性を示す液体に関する。このような液体は2個の近接して相対移動する物体間に配置され、高いずり速度のもとでは高いトルクを伝達し、低いずり速度のもとでは低いトルクを伝達するクラッチや防振装置などの作動液体として有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、微細粒子を分散した液体においては、せん断力を加えると、低いせん断力下では低い粘性を示すが、加えるせん断力を増加させると、急激に高い粘性を示す現象、即ち、ダイラタンシー性を示すことが知られている。このダイラタンシー性は、粒子のパッキング状態が急激な外力により、一時的に変化することから起こる現象である。いま簡単のために、同じ大きさの球形粒子の集合を考えると、最密パッキングでは空隙率は26%である。

【0003】

この状態では、粒子間の空間を埋めるに足りるだけの液体を吸収すれば球形粒子の集合体は静かに流動することができる。しかし、いま、これに急激に強い外力が加えられると、球形粒子の集合は疎なパッキング状態に移行する。例えば、最疎パッキングでは、空隙率は48%であるから、その増大した空間に、上記液体が全部内部に吸い込まれてもまだ足りず、液体に浸されないで、擦れ合う粒子ができる。

【0004】

ダイラタンシー性において、表面の液体が内部に吸い込まれて、体積が膨張し、流動性が失われて、脆い固体のような挙動をするのはこのためである。例を挙げれば、海岸の濡れた砂地を足で踏むと、砂粒の空隙が広がり、海水が砂の中へ

吸い込まれて、砂地は乾いて見え、固くなる現象がこれであり、また、無機物の結晶沈澱を吸引濾過するときにもダイラタンシー現象が観察される。

【0005】

ダイラタンシー性を示す液体としてドイツBASF社のダイラタール（登録商標）が知られている。これはアクリル酸エステルースチレン共重合体微粒子を水に分散させたものである。また、特開平8-281095号では、真球度1.1以下の無機化合物微粒子と液体とからなるダイラタンシー性を示す液体が報告されており、この請求項の中ではシリコンオイルを使用することが記載されている。

【0006】

従来、公知のダイラタンシー性液体は、分散媒が水または揮発性の溶剤であるため、分散媒が低温では固化し、高温では揮発しやすいという問題があった。また、そこまで至らない場合でも、粘度変化が激しく、室温付近でしか使用できないといった問題があった。また、特開平8-281095号には媒体として“シリコンオイル”の使用が記載されているものの、シリコンオイルの詳細な記載がなく、しかも、シリコンオイルを使用した場合の粒子分散剤の記載が無い。したがって、分散粒子が媒体のシリコンオイルに親和しにくく、粒子を均一分散・高配合できず、また、沈降しやすく保存安定性に劣るといった欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、広い温度範囲で液状を保持し、保存安定性に優れ、機械的強度が大きく、せん断応力の増大に伴う粘性抵抗の変化量が大きい、新規なダイラタンシー性液体を提供することにある。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-281095号公報

【0009】

【課題を解決するための手段】

発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究した結果、一次粒径が2 nm～30 μmの無機微粒子100重量部に対し、粒子分散剤0.5～100重量部およびシリコン媒体5～1000重量部とからなる組成物において、低せん断力下でゾル状となり、高せん断力下でゲル状となるダイラタンシー性流体を見出した。

このダイラタンシー性流体は保存安定性に優れ、広い温度範囲で液状を保持し、機械的強度が大きく、せん断応力の増大に伴う粘性抵抗の変化量が多いものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、(A) 一次粒径が2 nm～30 μmの無機微粒子100重量部に対し、(B) 粒子分散剤0.5～100重量部および(C) シリコン媒体5～1000重量部とからなる組成物において極めて特異的に優れたダイラタンシー性を発現することを見いだしたことに基づく。

【0011】

本発明を構成する(A) 成分としての無機微粒子は一次粒子径が2 nm～30 μmであり、より好ましくは2～50 nmである。

粒径が大きすぎると粒子の分散が不安定となり、沈降してしまい、分散媒体と分離してしまう。粒径が小さすぎるとゾル状態下での粘度が増加し、ダイラタンシー性を示さなくなるので好ましくない。

【0012】

本発明における無機微粒子の表面状態は凹凸が少なく平滑であり、より球状に近いほど好ましい。本発明における無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、

ケイ酸カルジウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、パーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化硼素等が挙げられるが、更に好ましくはシリカである。

【0013】

本願の無機粒子は表面を特に処理してない粒子でもよいが、粉末状態での凝集、吸湿を防止する目的で疎水化処理してあってもかまわない。比表面積は使用する無機粒子により異なるため、特に限定しないが、 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、pHは中性、吸着水分は10%以下が好ましい。また、粒子の他の物性、不純物成分等について特に限定しない。

【0014】

本発明における(B)成分としての粒子分散剤はシリコーン媒体への無機粒子の親和性を向上させ高配合化するために使用され、下記の一般式(1)で表されるシロキサン結合を有する分散剤を使用することが好ましい。

$$\text{R}^1_a \text{R}^2_b \text{SiO} (4-a-b) / 2 \quad (1)$$

[但し、式中の R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である炭素原子数1～30の一価炭化水素基から選択される同種あるいは異種の有機基、 R^2 はアルキレンオキシド基およびヒドロキシル基を有する置換基である。また、a、bはそれぞれ $0.01 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 2.5$ であると共に、 $0.05 < a+b \leq 3.0$ である。]

【0015】

一般式(1)中の R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などを挙げることができる。

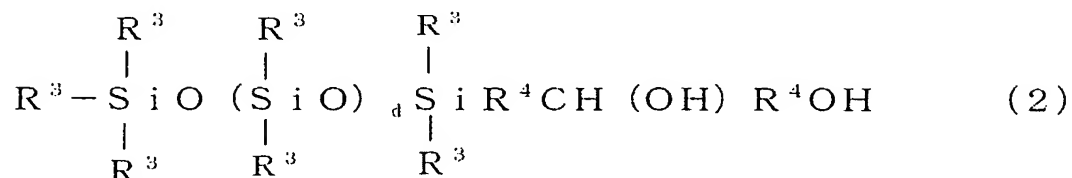
また、式(1)で表されるシリコーン化合物の平均分子量は特に限定されるものではないが、 $500 \sim 10,000$ であることが好ましく、特に $1,000 \sim$

5, 000であることが好ましい。

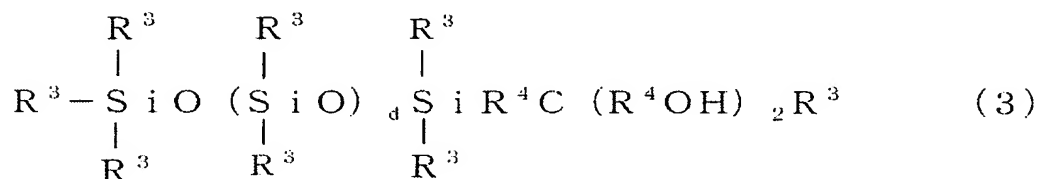
【0016】

本発明における (B) 成分としての粒子分散剤の具体例としては、例えば下記一般式 (2)、(3) で表されるポリシロキサンジオールが挙げられる。

【化1】



【化2】

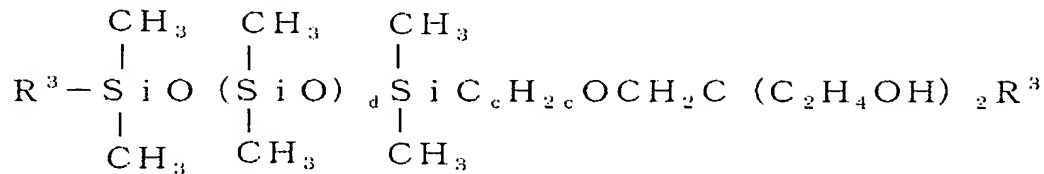


但し、 R^3 は各々独立して、炭素数 1～8 アルキル基またはアリール基を示す。具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、オクチル基が好ましく、アリール基としてはフェニル基が好ましい。また、 R^4 は各々独立してアルキレン基或いはエステル結合又はエーテル結合を有する二価の置換基を示す。具体的には、エチレン基、トリメチレン基、2-オキサペンタメチレン基、3-オキサヘキサメチレン基等が好ましい。 d は $1 \leq d \leq 1000$ の整数である。

【0017】

さらに好ましくは下式で示される片末端ヒドロキシシル基含有シリコンオイルである。

【化3】



(但し、式中の R^3 は上記した基を示し、 d は $1 \leq d \leq 1000$ 、 c は $2 \leq c \leq 5$ の整数である。)

【0018】

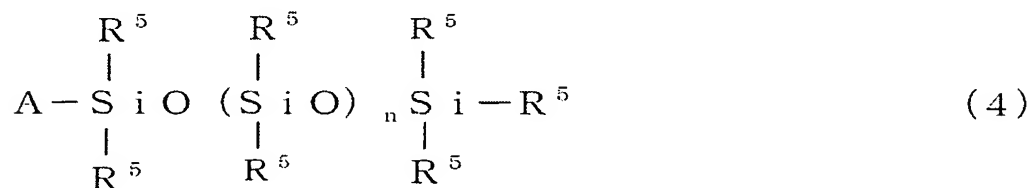
もう一つの本発明における(B)成分としての粒子分散剤の具体例としては、(メタ)アクリルモノマーと片末端(メタ)アクリル基含有シロキサンとの共重合体である。本共重合体のシロキサン変性量としては30～95重量%が好ましく、更に60～90%が好ましい。

【0019】

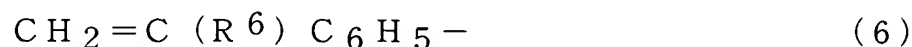
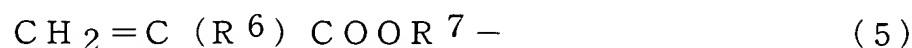
かかる共重合体としては、下記一般式(4)で表される(メタ)アクリル基含有シロキサンと、下記一般式(7)で表される(メタ)アクリルモノマーとを共重合して得られる、アクリル-シリコン系共重合体が挙げられる。

具体的には、下記一般式(4)で表される(メタ)アクリル基含有シロキサン化合物30～95重量%、

【化4】



[式中、Aは下記一般式(5)又は(6)]



(式中、 R^6 は水素又はメチル基、 R^7 は炭素数1～10のアルキレン基、 n は

3～500の整数を表す。)で表されるラジカル重合性基、R⁵は、それぞれ同種あるいは異種でもよい、炭素数1～30のアルキル基、アリール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基から選択される有機基を表す。]

及び、下記一般式(7)で表される(メタ)アクリルモノマー70～5重量%、



(式中、R⁸は水素又はメチル基、R⁹は炭素数1～30のアルキル基を表す。)を共重合させて得られることを特徴とするアクリル-シリコン系共重合体が挙げられる。

【0020】

一般式(4)で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物はシリコンマクロモノマーと言われるものであり、片末端にのみラジカル重合性基を有する化合物である。ここでAはラジカル重合性を有する1価の有機基を表し、上記一般式(5)又は(6)で表すことができ、具体的には(メタ)アクリル酸メチル基、(メタ)アクリル酸プロピル基、(メタ)アクリル酸デシル基、スチリル基、 α -メチルスチリル基などが例示される。R¹の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ノナフロロブチルエチル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0021】

一般式(7)のアクリル系モノマーの具体例としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等が挙げられるが、これらは単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0022】

上記一般式(4)及び(7)で表される化合物の共重合に使用される割合は、一般式(4)のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物が30～95重量%、好ましくは60～90重量%、一般式(7)のアクリル系モノマーが5～70重量%、好ましくは10～40重量%である。

【0023】

(C)成分としての分散媒体のシリコーンとしては環状または直鎖のジメチルシリコーンオイルまたはメチルフェニルシリコーンオイルが好ましく、更に好ましくは沸点が100℃より高く、粘度が10万 mm^2/s 以下のオイルが好ましい。沸点が100℃以下では揮発性が高く経時で重量減少し、組成およびダイラタンシー性に変化する。また、粘度が10万 mm^2/s 以上のオイルでは、無機粒子配合量を多くできず、結果的に低トルク時の粘度と高トルク時での粘度差が小さくなってしまう。

【0024】

本発明のダイラタンシー性液体において、無機微粒子100重量部に対する粒子分散剤の混合比率は0.5～100重量部である。更に好ましくは1～40重量部である。粒子分散剤の混合比率が少ないと、無機微粒子の分散が悪く均一な流体組成物が得られない。また、逆に多すぎるとダイラタンシー特性が得られない。

【0025】

無機微粒子100重量部に対するシリコーン媒体の好ましい混合比率は5～1000重量部であり、更に好ましくは50～300重量部である。シリコーンオイル量が少ないと均一な流体組成物が得られず、また、逆に多すぎるとダイラタンシー特性が得られない。

【0026】

本発明の組成物は公知の方法で作ることができる。

【粒子への分散剤処理方法】

粒子分散剤は、公知の方法で粒子表面に処理することができる。例えば、以下の方法の中から適宜選択することが可能である。

1. 目的の粒子を、処理剤を配合した有機溶剤から選択される媒体中に分散して

表面処理する方法。

2. 粒子と粒子処理剤を混合したのち、ボールミル、ジェットミルなどの粉碎器を用いて表面処理する方法。

3. 処理剤を溶剤に配合し、粒子を分散させて表面に吸着させた後、乾燥して焼結させる処理方法。

【0027】

【油中粉体分散物の製造方法】

表面処理粒子分散物は公知の方法で作ることができる。例えば

1. 上記のごとくして得た分散剤処理粉体組成物をシリコンオイル等の油剤中に添加して分散する方法。

2. シリコン媒体に粒子分散剤を溶解または分散し、これに無機粒子を添加してボールミル、ビーズミル、サンドミル、プラネタリーミキサ等の分散機器で混合する方法などによって容易に得ることができる。

【0028】

本発明のダイラタンシー性液体においては、流動性向上剤を添加して極性をコントロールすることにより、無機化合物の分散状態を変化させ、流動性を向上させることも可能である。

【0029】

更に、増稠剤、ゲル状物を添加して、チキソトロピック性を与えることにより、低せん断力下あるいは大気圧下で流れ難いグリース状物としてもよい。

【0030】

本発明のダイラタンシー性液体の製造方法としては、60℃以上の高温下で、無機化合物粒子、粒子分散剤、シリコン媒体とを攪拌して均一に分散させるか、または、シリコン媒体に無機化合物粒子と粒子分散剤を、攪拌下、徐々に添加して分散させる方法が好ましい。

【0031】

【発明の効果】

本発明のダイラタンシー性液体は広い温度範囲で液状を保持し、保存安定性に優れ、機械的強度が大きく、せん断応力の増大に伴う粘性抵抗の変化量が大きい

という優れた特性を有する。従って、本発明のダイラタンシー性液体はクラッチの様なトルク伝達装置や防振・免震装置などのダンパー材または作動液体として有用である。

【0032】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものではない。

【0033】

（実施例 1）

デカメチルシクロペンタシロキサン 65 重量部と片末端カルビノール変性オイル〔信越化学工業（株）製商品名：X-22-176DX〕10 重量部との混合液に疎水性超微粒子無定型シリカ（平均一次粒径＝12 nm）25 重量部をプラネタリーミキサーにて混合し半透明白色液体を得た。

【0034】

（実施例 2）

デカメチルシクロペンタシロキサン 65 重量部とシリコーン変性アクリル樹脂〔信越化学工業（株）製商品名：KP-545〕10 重量部との混合液に疎水性超微粒子無定型シリカ（平均一次粒径＝12 nm）25 重量部をプラネタリーミキサーにて混合し白色液体を得た。

【0035】

（実施例 3）

ジメチルシロキサン〔信越化学工業（株）製商品名：KF96（5cs）〕65 重量部と片末端カルビノール変性シロキサン〔信越化学工業（株）製商品名：X-22-176A〕10 重量部との混合液に疎水性超微粒子無定型シリカ（平均一次粒径＝12 nm）25 重量部をプラネタリーミキサーにて混合し白色液体を得た。

【0036】

（比較例 1）

シリコーンレジnpパウダー〔信越化学工業（株）製商品名：KMP-590

] 100重量部と25℃における粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ のジメチルシロキサン
 [信越化学工業(株)製商品名:KF96(10cs)]53重量部とを反应用
 ガラスフラスコに加え、混合し、80℃で30分間攪拌したところ、硬いコンパ
 ウンドとなってしまった。

【0037】

(比較例2)

比較例1のジメチルシロキサン(25℃粘度 $10\text{ mm}^2/\text{s}$)53重量部を
 65重量部に変更した他は全て比較例1と同様の方法で行ったところ、白色液体
 118重量部を得た。

【0038】

以上の実施例、比較例で得られた各液体について、東京計器(株)製回転粘度
 計(B8U型、No.5ローター使用)で、ローター回転数と粘度(単位cp)
 の関係を測定し、その結果を表1に記載した。

【0039】

【表1】

| | 温度 (℃) | 粘度 (cp) | | | 均一性 |
|------|-----------|---------|-------|--------|-----|
| | | 20rpm | 50rpm | 100rpm | |
| 実施例1 | 25 | 2170 | 6800 | 12300 | ○ |
| 実施例1 | -5 | 3200 | 7900 | 25000 | ○ |
| 実施例2 | 25 | 4480 | 6500 | 11200 | ○ |
| 実施例3 | 25 | 1300 | 2500 | 6500 | ○ |
| 比較例2 | 25 | 19500 | 11500 | 7550 | × |

均一性: 60℃/1週間後の粒子の沈降度合いについて観測した。

【0040】

(実施例の総括)

比較例から解るように、通常のシロキサン、例えば、ジメチルシロキサンでは

ローターが高速回転になるほど、粘度が低下して、ダイラタンシー性は認められないが、本発明の組成物ではローターが高速回転になるほど、高粘度化する、即ち、ダイラタンシー性が認められる。しかも、水を溶媒として使用する場合、水が固化する温度である -5°C においてもダイラタンシー性が発現されることが解る。また、保存安定性については、比較例では粒子が沈降しやすいのに対し、実施例では沈降し難い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い温度範囲で液状を保持し、保存安定性に優れ、機械的強度が大きく、せん断応力の増大に伴う粘性抵抗の変化量が大きい、新規なダイラタンシー性液体を提供する。

【解決手段】 (A) 一次粒径が $2\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ の無機微粒子 100 重量部に対し、(B) 粒子分散剤 0.5 ～ 100 重量部および (C) シリコーン媒体 5 ～ 1000 重量部とからなる組成物において極めて特異的に優れたダイラタンシー性を発現することを見いだした。

【選択図】

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 2 1 4 1 7 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 1 4 4 6 4 7 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0 0 9 5 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 1 月 3 1 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 1月30日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 1 4 1 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社